



# LIQUID PHASE GROWTH OF SILICON CRYSTAL AND MANUFACTURE OF SOLAR BATTERY USING THE SAME

**Patent number:** JP11162859  
**Publication date:** 1999-06-18  
**Inventor:** NAKAGAWA KATSUMI; NISHIDA AKIYUKI; IWANE MASAOKI; UKIYO NORITAKA  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
 - international: C30B19/02; H01L21/208; C30B19/00; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/208; C30B29/06; H01L31/04  
 - european: C30B19/02; H01L21/208B  
**Application number:** JP19970328186 19971128  
**Priority number(s):** JP19970328186 19971128

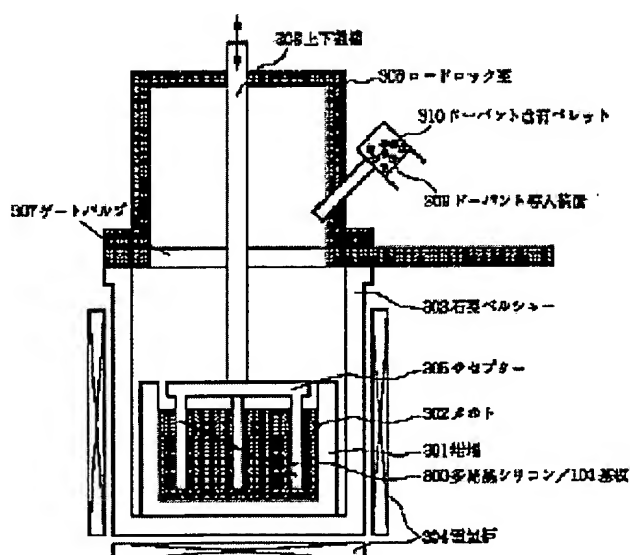
Also published as:

 US6429035 (B2)  
 US2001051387 (A1)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP11162859

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of growing thin-film crystal silicon having good crystallinity and a controlled dopant concentration, which can contribute to volume production of a solar battery of high performance at low cost, or of an image display unit having high contrast and no uneven color. **SOLUTION:** Silicon solid 310 containing a predetermined concentrations of boron, aluminum, phosphorous or arsenic is melted into molten indium inside a carbon boat or quartz crucible 301 to adjust a melt 302. A substrate is immersed into the supersaturated melt to grow a crystalline silicon containing dopant elements.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162859

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

D

C 3 0 B 29/06

5 0 1

C 3 0 B 29/06

5 0 1 B

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-328186

(22) 出願日

平成9年(1997)11月28日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中川 克己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 西田 彰志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 岩根 正晃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 備一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン結晶の液相成長方法及びそれを用いた太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液相成長方法によって、結晶性が良好でドーパント濃度がよく制御された薄膜結晶シリコンを成長する方法を提供し、もって高性能で低コストな太陽電池や、高コントラストで色むらの無い画像表示装置の量産に寄与すること。

【解決手段】 カーボンのボートや石英の坩堝(301)の内部で、溶融したインジウムに、ホウ素、又はアルミニウム、又はリン、又は砒素を所定濃度含むシリコンの固体(310)を溶かしてメルト(302)を調整し、このメルトを過飽和として、メルトに浸漬した基板に、ドーパント元素を含む結晶シリコンを成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーパントを所定濃度含むシリコンの固体を、液体のインジウムに溶解して調整したメルトを使用することを特徴とするシリコン結晶の成長方法。

【請求項2】 前記ドーパントはホウ素またはアルミニウムであることを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶の成長方法。

【請求項3】 前記ドーパントはリンまたは砒素であることを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶の成長方法。

【請求項4】 ドーパントを所定濃度含むインジウムの固体を、液体のインジウムに溶解して調整したメルトを使用することを特徴とするシリコン結晶の成長方法。

【請求項5】 前記ドーパントを溶解したメルトに、さらにシリコンを溶解して調整したメルトを使用することを特徴とする請求項4記載のシリコン結晶の成長方法。

【請求項6】 前記ドーパントはホウ素またはアルミニウムであることを特徴とする請求項4又は5記載のシリコン結晶の成長方法。

【請求項7】 前記ドーパントはリンまたは砒素であることを特徴とする請求項4又は5記載のシリコン結晶の成長方法。

【請求項8】 ドーパントを所定濃度含むシリコンの固体を、液体のインジウムに溶解してメルトを調整する工程と、該メルトに基板を接触させ、該基板上に第1の導電型のシリコン層を形成する工程と、該第1の導電型のシリコン層上に、第2の導電型のシリコン層を形成する工程とを有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項9】 ドーパントを所定濃度含むインジウムの固体を、液体のインジウムに溶解し、その後さらにシリコンを溶解してメルトを調整する工程と、該メルトに基板を接触させ、該基板上に第1の導電型のシリコン層を形成する工程と、該第1の導電型のシリコン層上に、第2の導電型のシリコン層を形成する工程とを有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記基板はシリコンウエファアの表面に陽極化成により多孔質層を形成したものであることを特徴とする請求項8又は9記載の太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記第2の導電型のシリコン層を形成した後、前記シリコンウエファアと前記第1の導電型のシリコン層とを前記多孔質層において分離する工程を有することを特徴とする請求項10記載の太陽電池の製造方法。

【請求項12】 前記分離する工程は、接着テープを用いることを特徴とする請求項11記載の太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコン結晶の液相成長方法に関する。本発明の方法により形成されたシリ

コン結晶は太陽電池や液晶表示素子の画素駆動回路等の大面積シリコンデバイスに適用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】 各種機器の駆動電源や商用電力と系統連系させる電源として、太陽電池が普及しつつある。太陽電池はコスト的要請から低価格基板上に素子を形成できることが望まれる。太陽電池を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられる。光エネルギーを電力に変換する効率すなわち光電変換効率の観点からは、単結晶シリコンが極めて優れている。一方大面積化および低コスト化の観点からは、アモルファスシリコンが有利である。また近年アモルファスシリコンなみの低コストと単結晶なみの光電変換効率を得る目的で、多結晶シリコンが使用されるようになってきた。

【0003】ところが、このような単結晶や多結晶シリコンにおいて従来採用されている方法では、塊状の結晶をスライスして板状の基板とするため、その厚さを0.3mm以下にすることは困難で、基板は一般に入射光の吸収に必要な厚さ(20 $\mu$ m~50 $\mu$ m)以上の厚さを有し、材料が十分に利用されていなかった。また最近では熔融したシリコンの液滴を鋳型に流し込むスピニング法によりシリコンシートを形成する方法が提案されているが、このようなシリコンシートは、半導体としての品質が不十分なため、一般の結晶シリコンを使用した場合ほど高い光電変換効率を得られない。

【0004】この様な観点から、低コストな基板の上に必要十分な厚さの良質なシリコン結晶を成長して、この部分に活性領域を形成するという考え方が提案され、実際に太陽電池が試作されている。あるいは良質な基板の上にシリコン結晶をエピタキシャル成長させた後基板より剥離し、基板は再利用するという考え方が提案されている。

【0005】しかし太陽電池等の大面積デバイスの量産を前提とすると、入射光の吸収に必要な厚さの結晶シリコンを成長するのはそれほど容易ではない。良質の結晶シリコンの成長は一般には塩化シラン等の原料ガスを熱で分解する熱CVD法で行われる。特に単結晶を1 $\mu$ m/分程度の高い速度で成長するためには、いわゆるエピタキシャル成長炉が使用される。しかしこの様な成長炉では1度のバッチでせいぜい10枚程度のウエファアしか処理できず、量産に向かないばかりでなく、また原料ガスの利用効率も低いと原料コストも高くなる。またいわゆる低圧CVD炉を利用すると、一度のバッチで100枚以上の処理が可能であるが、得られる結晶の品質が十分でなく、しかも成長速度が0.01 $\mu$ m/分程度になって、やはり生産の効率が悪い。

【0006】結晶シリコンを成長する別の方法としては、液体金属にシリコンを溶解した溶液を過飽和にして、この溶液から基板上に結晶を析出させる液相成長方法がある。液相成長方法によると、高品質の結晶を、1

3  $\mu\text{m}$ /分程度の高い速度で成長する事が可能で、しかも一度のバッチで100枚以上のウエファーを処理でき、量産に好適である。ただし、液相成長方法は化合物半導体の成長方法としては広く普及しているが、シリコンの成長方法としては一般的ではなく、技術的な課題が少なくない。

【0007】重要な課題の一つが、溶媒として使用する金属の選択である。この目的に使用する金属は、出来るだけシリコンの溶解度が高く、しかし析出したシリコン中に取り込まれにくい事が望ましい。また低融点でかつ蒸気圧が低い方が取り扱い易い。シリコンに対して最も一般的に使用される金属は錫である。錫は融点が低くシリコンの溶解度が比較的高く取り扱いやすい。また析出したシリコンに取り込まれても、シリコンと同じIV族元素であるため、ドーパントとしては不活性な点からも溶媒として好適と考えられてきた。

【0008】しかし、本発明者等の最近の知見によると、錫は成長条件（特に成長温度）が不適切だと析出したシリコンにかなり取り込まれ、しかも4族元素とは言いがたシリコンとはかなり原子の大きさが異なるためか、シリコン結晶の格子を歪め半導体の電気的特性にも悪影響を与える事が分かった。このような点から、高効率の太陽電池用の結晶を成長するための溶媒としての錫の適性には疑問が出てきた。

【0009】錫の他に溶媒として使用できる金属としては、ガリウム、インジウム、アルミニウム等の3族元素がある。ガリウムやインジウムは特に融点が低く扱い易い。このうちガリウムは極めて高価なため、インジウムが実用性のあるメルトとして有望である。ところが、インジウムメルトを用いて成長した結晶シリコンの導電型を、ドーパントの導入により制御するにあたっては問題点があった。これまでにインジウムメルトを用いた場合のp型のドーパントの例としては、ガリウムが用いられた例が知られている。(G.F.Zheng et al: Solar Energy Materials and Solar Cells, 40(1996)231-238) ガリウムは比較的低濃度の場合にはよいが、シリコンへの固溶限が比較的低く、またコストも極めて高いため、高濃度ドーパが必要な場合には使用出来なかった。一方インジウムメルトを用いた場合のn型ドーパントの使用は報告されていないようである。

【0010】一般に、シリコンへのp型ドーパントとしては、ホウ素、アルミニウムが、n型ドーパントとしては、リン、砒素がよく利用される。そこでこれらのドーパントをインジウムメルトによる液相成長で使用する事が考えられるが、実際には成長したシリコンの導電型あるいは、導電性の再現性に問題がある場合があった。また、そもそもインジウムの様なIII族金属は、それ自体ドーパントとして活性なためシリコンに取り込まれて結晶を強いp型にしてしまい、p-型やn-型への制御が効かない事が懸念された。

4 【0011】このような問題点があるため、量産規模での結晶シリコンの成長方法として液相法が本当に適性を持つのか否か、ひいては薄膜のシリコンを利用する太陽電池が実用性を持つのか否か、いまだに判断が付かない状態である。

【0012】薄膜シリコン結晶の他の用途としては、液晶ディスプレイ等の画素の駆動素子がある。マルチメディアの発展に伴い、ディスプレイとしては、次第に大面積、高精細、高速駆動が求められるようになってきている。これまで画素の駆動回路として、大面積化の要求に対応するため、アモルファスシリコンのTFTが利用されてきたが、アモルファスシリコンではもはや高精細、高速駆動の要求には応えきれず、多結晶シリコンのTFTが使用される様になりつつある。しかも次第にキャリア移動度等の特性の高い多結晶シリコンが求められている。

【0013】このような高品質の結晶シリコンを、ガラス等の大面積の基板の上に成長するにも液相成長方法は好適である。ガラス等を使用する場合には、溶液の温度をあまり上げられないが、インジウムを溶媒として使用すれば、良質の結晶を成長する事が出来る。また成長温度が低いとインジウムへのシリコンの溶解度が下がるため、厚い結晶が成長できないが、TFTの場合は、結晶は0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 程度と、太陽電池に比べるとはるかに薄くても良く支障はない。しかしTFTの特性の再現性を高めるためには、ドーパントの濃度を精密に制御する必要があるため、インジウムを使用して生産を行う場合には再現性の問題が生じる場合がある。また大面積の膜の場合はドーパントの濃度の分布があると、TFT特性の分布を引き起こし、ひいては表示素子の画像濃度のバラツキを生じるので好ましくない。しかしインジウムを使用した場合には、面内のドーパントの不均一が十分に抑えられない場合があった。

【0014】

【発明が解決しようとしている課題】本発明はこのような現状に鑑みなされたものであって、インジウムを溶媒として液相成長した結晶シリコンへのドーパントの取り込みを精密に制御する方法を提供し、もって高効率、軽量の太陽電池や、大面積で高精細、高速のディスプレイの駆動回路を低コストで量産する事を可能とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するための手段は、ドーパントを所定濃度含むシリコンの固体を、液体のインジウムに溶解して調整したメルトを使用することを特徴とするシリコン結晶の成長方法とする。また、ドーパントを所定濃度含むインジウムの固体を、液体のインジウムに溶解して調整したメルトを使用し、さらにシリコンを溶解して調整したメルトを使用することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は以下の実験から得られた知見に基づいてなされたものである。カーボンのつぼ内に、市販のインジウムペレットを入れ、水素気流中で1000℃に加熱、溶解した。この液体のインジウムにノンドープのシリコン多結晶を接触させて、液体インジウム中にシリコンを飽和となるまで溶かし込みメルトとした。次にこのメルトをゆっくりと冷却し過飽和状態とした。メルトが980℃となったところでノンドープの単結晶シリコン基板を接触させ、この基板上に厚さ10μmのシリコン結晶をエピタキシャル成長した。このシリコン結晶の比抵抗を4探針法で測定したところ、約0.2Ωcmであった。メルトとして使用した市販のインジウムのロットを3種類変えて、同様の実験を行ったところ、比抵抗は0.1~0.5Ωcmの範囲で変動した。

【0017】ところが、高純度(6N)に精製したインジウムのペレットを使用して同様の実験を行ったところ、成長したシリコンは極めて高抵抗(基板との差が評価できない)になった。そこで、成長したシリコン層に含まれる不純物を、2次イオン質量分析法(SIMS)により分析したが、意外にも、どの試料からもインジウム自体は見出されなかった。(測定限界以下)、しかし市販のインジウムを使用して成長した試料からは、各種の不純物元素、特にガリウムやアルミニウムなどのインジウム以外のIII族元素が含まれている事が判明した。この結果から、液相成長したシリコン結晶中には、インジウム自体は取り込まれにくい、市販のインジウムペレットに含まれるインジウム以外のIII族元素は取り込まれやすく、低抵抗化したものと予想される。すなわち、シリコンの導電性を正確に制御するには、インジウムに含まれる不純物、特にIII族元素を正確に制御する必要がある。

【0018】次に、高純度インジウムにシリコンを飽和まで溶かし込んだ後、ホウ素やアルミニウムのペレットを溶かし込んでメルトを調整し、シリコンを成長した。ところがこの様にして作製したシリコンの比抵抗は、再現性に乏しかった。またSIMS分析の結果によるとシリコン中の、ホウ素やアルミニウムの濃度はばらついていた。また同様に高純度インジウムにシリコンを飽和まで溶かし込んだ後、リンや砒素の粉末を溶かし込んでメルトを調整し、シリコンを成長した。ところがこの様にして作製したシリコンはn型となったが、この場合も比抵抗は再現性に乏しかった。またSIMS分析の結果によるとシリコン中の、リンや砒素の濃度はばらついていた。

【0019】本発明者は、この原因を次のように考えた。まずインジウム(密度=7.28)にくらべ、ドーパントとして使用される、ホウ素(密度=2.23)、アルミニウム(密度=2.70)、リン(密度=2.69)、砒素(密度=3.9)はかなり軽いので、その溶液はインジウムメルトの表面に集中しがちで全体が均様な溶液とはなり難い。またイン

ジウム中に後から溶かし込む不純物の溶解度は、すでにインジウム中に溶けているシリコンの濃度に影響される可能性が高く、特にシリコンが飽和に近い場合には、飽和度の若干の変動が不純物元素の溶解度に著しい影響を与えるため、メルト中に投入した不純物元素が実際に溶け込むとは限らないため、メルト中の不純物元素濃度が不安定になる恐れがある。逆に、インジウムにシリコンを溶解する前に、不純物元素を溶かし込む事もできるが、その場合にはシリコンに比べ投入すべき不純物のペレットや粉末は微量となるため、メルト全体に均一に分布させるのが難しい。

【0020】この様な理由から、インジウム自体はシリコンに取り込まれにくく、高品質のシリコン結晶が得やすいと言う、メルトとして優れた素質を持つにも関わらず、ドーピングの再現性を得にくいものと考えられる。そこで本発明者は、不純物を希釈して液体のインジウムに溶かし込む事を考えた。しかしこの希釈材としては、成長したシリコンに取り込まれにくいものであるか、取り込まれても悪影響のない物でなくてはならない。

【0021】適当な希釈材の第1の例としてはインジウムがあげられる。インジウムに所定の濃度で不純物を溶かした合金を用いれば、より正確に不純物の濃度を制御でき、またシリコン中に取り込まれる事による悪影響もない。また液体のインジウムとの密度の差が少ない点でも有利である。さらに、シリコンを溶かすのに先だって希釈された不純物を溶かせば、シリコンの濃度に影響されず、しかも溶かすペレットや粉末の絶対量が多いため、均一性よくメルト中の不純物元素を溶し込む事ができる。

【0022】適当な希釈材の第2の例としてはシリコンが上げられる。不純物元素をシリコンで希釈しておく、と、不純物元素がインジウム中に常にシリコンと同時に溶け込むので、シリコンとの相対的な濃度は一定に保たれ扱いやすい。

【0023】

【実施例】本発明はこの様な考え方に基いてなされたものであり、以下の実施例においてその実施の態様と効果について詳細を説明する。

【0024】(実施例1)本実施例においては、純度が低いためコストが低い金属級シリコン基板を使用して、図1に示すような構成の太陽電池を作製する例を示す。

【0025】金属級シリコンとは珪石を冶金的に還元して得られる純度99%程度の低純度のシリコンである。金属級シリコンのナゲットを溶解し、窒化シリコンをコートしたカーボンの型に入れて徐冷し、厚さ0.1mm直径4インチの多結晶の基板101を作製した。基板101はホウ素が高濃度で含まれ強いp型となった。基板101の上に、図3に示す構造の液相成長装置で、p型多結晶シリコン層102を成長した。

【0026】図3の装置において、石英ガラスの坩堝本

体301の中に、溶解したインジウムメルト302が入っている。またこの装置の全体は石英ベルジャー303に收容され、外部から電気炉304にて所望の温度に加熱される。石英ベルジャー303には、常時水素ガスが導入され内部は還元雰囲気中に保たれている。また305は石英ガラス製のサセプターで、直径4インチのシリコン基板306がその端部で保持されている。多結晶シリコン300は、メルト302にスムーズに出入りするよう、斜めに保持されている。さらに306はロードロック室で、ゲートバルブ307で、石英ベルジャー303と仕切る事ができ、サセプター305にシリコンを取り付けたり、交換したりする際には、上下機構308によって、サセプター305を引き上げゲートバルブ307を締め切る事で、石英ベルジャー303の内部を大気にさらさずにすむ。また309はドーパントの導入装置であり、これもロードロック機構になっており、ゲートバルブ307を開き、サセプター305を引き上げた状態で、インジウムメルト302内にドーパント310を投下することが出来る。

【0027】まずインジウムメルト302を1000℃に加熱し、まずアルミニウムを1重量%含む高純度インジウムのベレット310を、インジウムメルト302中に投下した。インジウムベレットは、殆どインジウムと密度が同じ為、メルトの中で均一に分散するものと考えられる。次いで、この中に高純度の多結晶シリコン300を図3に示す様に浸漬した。このまま30分保持しインジウムメルト302中にシリコンを飽和まで溶かし込んだ。

【0028】ついでゲートバルブ307を締め切って、サセプター305に取り付けられていた多結晶シリコン300を取り外し、直径4インチの金属級シリコンの基板101を取り付けた。この後ロードロック室の内部のガスをまず窒素に置換し、さらに水素に置換した後、ゲートバルブ307を開き、サセプター305をメルト302上の予熱位置まで降下させて基板101の温度上昇を待った。その後1℃/分の速度で石英ベルジャーの内部の冷却を開始した。温度が990℃になったところで、基板101をメルト302に浸漬した。30分後、サセプター305を引き上げロードロック室を締め切って、ロードロック室内を窒素に置換してから、基板101を外部に取出した。基板101上には、厚さ30μmのp型多結晶シリコン層102が成長していた。

【0029】ついでCVD装置にて多結晶シリコン層102の表面に温度560℃でP S G層(Phospho Silicate Glass)を200Å堆積した。これを窒素気流中で温度1050℃で30分間アニールし、リン(P)を拡散し表面にn+層103を形成した。残ったP S Gはふっ酸水溶液でエッチング除去した。さらにn+層103の表面に厚さ2μmのアルミニウムをスパッタリングで堆積し、フォトリソグラフィ工程で櫛の歯状のグリッド104を形成した。続いてスパッタリングにより厚さ600Åの酸化チタンの膜105を堆積し、反射防止層とした。なおグリッド104のパッド部には酸化チタン105が堆積しないように、マスクをかけて

堆積し、太陽電池1とした。

【0030】AM-1.5のソーラーシミュレーターにより、太陽電池1の特性を評価したところ、変換効率13%が得られた。さらに基板101上に面積1cm<sup>2</sup>のサブセルを21個形成し面内分布をみたが、変換効率の分布は±2%におさまっており、良好であった。また、1回の成長毎に、メルトから析出により失われたアルミニウムとシリコンを、始めと同じ方法で補給しつつ5回の連続成長を行ったが、基板内の同一個所の変換効率の変動は±3%に収まっており良好であった。

【0031】比較のため、ドーパント310として、純アルミニウムのベレットを使用した以外は太陽電池1と同様に、太陽電池2を作製した。この場合には計算上適正な量だけドーパントを補給しても結晶シリコン基板101中になかなかアルミニウムが取り込まれにくく、さらにドーパントを補給すると、結晶シリコン基板101の表面にシリコンとアルミニウムが反応して出来たと思われる不規則な斑点が生じた。メルト表面に溶けたアルミの層が出来て、基板と反応したものと思われる。また太陽電池2の変換効率は著しく不均一で、全く変換効率が全く得られないサブセルがあった。こうして本発明の効果が明確に示された。

【0032】(実施例2)本実施例においては、図2に示すような工程で、高価なシリコンウエファアを繰り返し使用して、軽量で高効率な太陽電池を低コストで製造する方法の原理を示す。直径2インチのp+(100)単結晶シリコンウエファア201の表面に、フッ酸中で正の電圧をかける、いわゆる陽極化成により、厚さ5μmの多孔質層202を形成した。多孔質層とは、シリコンがフッ酸の電気化学作用で不均一に溶解して生じた直径100Å程度の多数の微細な孔が複雑に絡み合いながら膜厚の方向に伸びて形成された層であるが、骨格として残った部分は単結晶性を保持しているため、この上にエピタキシャル成長をする事が出来る。なお多孔質層の形成法や太陽電池への応用については、特開平5-283722及び特開平7-302889に詳細に記載されている。

【0033】本実施例において使用した結晶シリコンの成長装置を図4に示す。401及び402はカーボン製のボートで、部材401には溶かし込み用の基板403を落とし込む窪みと、成長用の基板404を落とし込む窪みが設けられている。部材402にはインジウムメルト405を收容するための孔が開いている。部材401と402は相互に摺動するようになっている。

【0034】部材401にシリコン溶かし込み用の多結晶シリコン基板403と、表面に多孔質層202を形成した成長用の単結晶シリコン基板201を配置し、この上に部材402を重ね、高純度インジウムベレットを部材402の孔に所定量盛った。水素気流中で加熱したところ、図4の様にインジウムベレットが溶融してメルト405となった。全体を1050℃に5分間保持してから部材402を摺動し、温度

を1000℃にしてメルト405を溶かし込み用の基板403に接触させた。溶かし込み用の基板403は、ホウ素をドーブした比抵抗 $0.01\Omega\text{cm}$ のp型の多結晶シリコンであった。この状態で1時間保持した後、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で全体の冷却を開始した。温度が980℃となった時点で部材402を摺動し、メルト405を多孔質層202の表面に接触させ1分冷却し厚さ約 $1\mu\text{m}$ のp+型層203を形成した。その後再び部材402を摺動しメルトを始めの位置に戻してそのまま冷却した。

【0035】常温になったところで、固化したメルトと溶かし込み用の基板403を取り除き、新たに高純度のインジウムベレットと、ホウ素がドーブされ比抵抗が $1\Omega\text{cm}$ のp型の多結晶シリコンを溶かし込み用基板403として配置し、前回と同様に加熱した。温度を1000℃にしてメルト405を溶かし込み用の基板403に接触させ1時間保持した後、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で全体の冷却を開始した。温度が980℃となった時点で部材402を摺動し、メルト405をp+型層203の表面に接触させ、30分間冷却し厚さ約 $30\mu\text{m}$ のp型層204を形成した。その後再び部材402を摺動しメルトを始めの位置に戻してそのまま冷却した。

【0036】常温になったところで、固化したメルトと溶かし込み用の基板403を取り除き、新たに高純度のインジウムベレットと、リンがドーブされ比抵抗が $0.01\Omega\text{cm}$ のn型の多結晶シリコンを溶かし込み用基板403として配置し、前回と同様に加熱した。温度を1000℃にしてメルト405を溶かし込み用の基板403に接触させ1時間保持した後、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で全体の冷却を開始した。温度が980℃となった時点で部材402を摺動し、メルト405をp型層204の表面に接触させ、30秒間冷却し厚さ約 $0.5\mu\text{m}$ のn+層205を形成した。その後再び部材402を摺動しメルトを始めの位置に戻してそのまま冷却した。

【0037】さらにn+層205の上に、マスクをかけて厚さ $2\mu\text{m}$ のアルミニウムをスパッタリングで堆積し、グリッド電極206を形成した。ついで厚さ600Åの2酸化チタン膜207と厚さ1000Åのフッ化マグネシウム膜208をスパッタリングで積層し、反射防止膜とした。なお反射防止膜のスパッタリングの際、グリッドのタブの部分にはマスクをかけ反射防止膜が堆積されない様にした。

【0038】ここまで形成された表面に透明な接着テープ209を張り付け、図2bに示すように力を加えて、p+層203から反射防止層208までの積層体を、多孔質層202を破壊して基板201から剥がした後、p+層203の裏面にアルミニウムのシート210を導電性接着剤で貼り付け太陽電池3とした。

【0039】AM-1.5のソーラーシミュレーターにより、太陽電池3の特性を評価したところ、変換効率18%が得られた。さらに基板101上に面積 $0.25\text{cm}^2$ のサブセルを26個形成し面内分布をみたが、変換効率の分布は±3%におさまっており、良好であった。

【0040】比較のため、ドーバントとしてインジウム

のベレットとともにホウ素やリンの粉末を部材402の孔に盛ってメルトを形成し、シリコン溶かし込み用にはノンドープの多結晶シリコンを使用した以外は太陽電池3と同様にして太陽電池4を作製したが、液相成長においてホウ素やリンがメルト中に均一に分布しないためか、サブセルの変換効率は、最高でも10%と低いうえ、その分布は著しく、全く効率の出ないサブセルもあった。

【0041】(実施例3)本実施例においては、実施例2と基本的に同じ構成の太陽電池の量産工程の例を示し、本発明の方法が量産工程に対しても極めて好適に適用できる事を示す。

【0042】6インチのシリコンウエファー201の表面に、厚さ $2\mu\text{m}$ の多孔質層202を形成した。この場合フッ酸溶液に10枚のシリコンウエファー201を運んで、各ウエファーを電流が直列に流れるようにして、全ウエファーの表面に1度に多孔質層202を形成し、作業を大幅に効率化する事が出来た。

【0043】本発明のシリコン結晶の成長装置の原理は、基本的に実施例1で使用した図3の装置と同じであるが、図5に示すように、石英ガラス製のサセプター505は、10枚の基板が収容できるようになっている。それに応じて石英ガラスの坩堝本体501や不図示の石英ベルジャーは深くになっている。この収容枚数をさらに増やす事も可能であり、さらに生産の効率を上げる事ができる。また同様の内部構造を持った3個の石英ベルジャーが、ゲートバルブを介して共通のロードロック室に接続され、基板は大気にさらされる事なく相互に移動する事ができるようになっている。

【0044】まず第1の石英ベルジャー内の坩堝501に高純度インジウムベレットを盛り、1000℃に加熱溶解しメルトとした。この中にアルミニウムを1重量%含む高純度インジウムのベレットを投下し、次いで溶かし込み用多結晶シリコンを浸漬し30分保持しインジウムメルト中にシリコンを飽和まで溶かし込んで、p+層成長用のメルトを調整した。

【0045】次いで第2の石英ベルジャー内の坩堝に高純度インジウムベレットを盛り、1000℃に加熱溶解しメルトとした。ついでサセプター505にホウ素をドーブし比抵抗が $0.05\Omega\text{cm}$ の多結晶シリコンを10枚とりつけてインジウムメルトに浸漬し、30分保持しシリコンを飽和まで溶かし込んで、p層成長用のメルトを調整した。

【0046】さらに第3の石英ベルジャー内の坩堝に高純度インジウムベレットを盛り、1000℃に加熱溶解しメルトとした。この中に砒素を1重量%含む高純度インジウムのベレットを投下し、次いで溶かし込み用多結晶シリコンを浸漬し、30分保持しインジウムメルト中にシリコンを飽和まで溶かし込んでn+層成長用のメルトを調整した。

【0047】ゲートバルブを締め切った状態でサセプター505に取り付けられていた溶し込み用の多結晶シリコ



ンを取り外し、表面に多孔質層202まで形成された直径6インチのシリコンの基板201を取り付けた。この後ロードロック室の内部のガスをまず窒素に置換し、さらに水素に置換した後、第1の石英ベルジャーのゲートバルブを開き、サセプター505を予熱位置まで下降させて、石英ベルジャー内を1050℃として10分保持してから1000℃に降下し、さらに0.2℃/分の速度で石英ベルジャーの内部の徐冷を開始した。温度が995℃になったところで、図5に示す様に基板201をメルト502に浸漬した。そのまま10分保持してからサセプター505を引き上げた。多孔質層202上には、厚さ約2μmのp層203が成長していた。この装置では基板枚数が多く、メルトへのサセプターの出し入れに時間を要するので、p層203の厚さが基板毎に変動しないように、結晶シリコンの成長速度を低めに設定している。

【0048】ついでサセプターを完全に引き上げた後、第1の石英ベルジャーを閉じてロードロック室の内部の水素雰囲気を保ったまま、第2の石英ベルジャーのゲートバルブを開き、サセプターを余熱位置まで降下させて、ベルジャー内を1000℃として10分保持した。その後、1℃/分の速度で石英ベルジャーの内部の徐冷を開始した。温度が980℃になったところで、図5に示す様に基板200をメルト502に浸漬した。そのまま30分保持してからサセプター505を引き上げロードロック室を締め切った。p層203の上には、厚さ約30μmのp層204が成長していた。

【0049】さらにロードロック室の内部の水素雰囲気を保ったまま、第3の石英ベルジャーのゲートバルブを開き、サセプター505を予熱位置まで降下し、石英ベルジャー内を1000℃で10分間保持し、次いで0.2℃/分の速度で徐冷を開始した。温度が995℃になったところで、基板200をメルト502に浸漬した。そのまま2分保持してからサセプター505を引き上げロードロック室を締め切った。p層204の上には、厚さ約0.4μmのn層205が成長していた。

【0050】その後n層205の表面に銅ペーストをスクリーン印刷法により印刷、焼成し櫛の歯状のグリッド電極206を形成した。続いてゾルゲル法により、金属アルコキシド液を塗布焼成する事により厚さ600Åの2酸化チタン膜207を形成し、さらに同様にして厚さ800Åの酸化シリコン膜208を形成し、2層構成の反射防止層とした。スクリーン印刷法やゾルゲル法では多数枚の基板の処理が可能で、1度に10枚以上の処理を行うのも容易である。好適であった。続いて反射防止層の表面に粘着テープ209を貼り付け基板201に力を加え、多孔質層202を破壊してp層203から上を剥離してから、有機溶媒で粘着テープ209を剥がした。この後p層203の裏面に導電性インクを塗布し、アルミニウムの支持板210の上に貼り付け焼成し固定し太陽電池5とした。

【0051】AM-1.5のソーラーシミュレーターにより、

10枚の太陽電池5の特性を評価したところ、変換効率17±0.3%と良好な変換効率が均一性良く得られた。さらに10枚の太陽電池を直列接続して、厚さ3mmの耐熱ガラス板にPVA樹脂を用いて貼り付け、太陽電池モジュール1を作製した。太陽電池モジュール1の出力は約30Wであった。

【0052】モジュール1に引き続いて、同様の工程でモジュール2を作製した。その間メルトは冷却せず、溶融したままに保った。但しシリコン結晶の析出に伴いメルト中のシリコンの濃度が低下しているため、再度各石英ベルジャー中のメルトに溶し込み用のシリコン多結晶を浸漬し、メルト中に飽和に達するまでシリコンを溶し込んだ。第2の石英ベルジャーのメルトでは、シリコンとともにホウ素が供給されているが、第1及び第3の石英ベルジャーではドーパントの濃度も低下しているため、シリコンを補給する前に、各々アルミや砒素を所定量含むインジウムのペレットを補給した。本発明の方法によると、量産用の大型の坩堝を使用しても、ドーパントが再現性良く均一に供給できるため、モジュール2もモジュール1と同等の特性を示した。

【0053】比較の為、アルミ、ホウ素、リンを、インジウム中に各々の単体元素のペレット又は粉末を供給する方法を用いたところ、1回のバッチで得られる10枚の太陽電池の特性が大きくばらついたため、これらを直列接続した太陽電池モジュール3の特性は5Wとなり、直列接続モジュールの量産において、本発明の方法が極めて優れている事が分かった。

【0054】(実施例4)本実施例では、液晶表示素子の駆動回路に使用される、ガラス基板上に形成した多結晶シリコン薄膜トランジスタ(TFT)の製造に本発明の方法を適用した例を示す。図6にその概要を示す。4インチ角のガラス基板601にスパッタで厚さ2000Åのアルミニウム/クロム積層膜を堆積した。この膜にフォトリソグラフィ工程にて、パターンを形成しゲート電極602とした。(a) ついでこの上にジシランとアンモニアを原料ガスとして、CVD法により厚さ3000Åの窒化シリコン膜を堆積しゲート絶縁膜603とした。(b)

【0055】本実施例においては、2つの石英ベルジャーがゲートバルブを介して共通のロードロック室に接続されている以外は図3に示すのと同様の構造を持った成長装置を使用した。まず第1の石英ベルジャー内部の坩堝のインジウムメルト302に、砒素でドーパした比抵抗0.5Ωcmのn型の4インチ角多結晶シリコン基板を図3に示す様に浸漬して30分保持し、インジウムメルト302中にシリコンを飽和まで溶かし込みn層用のメルトを調整した。ついで第2の石英ベルジャー内の高純度インジウムメルトに、ホウ素を2重量%含むインジウムのペレットを所定量落下させた後、高純度4インチ角多結晶シリコン基板を溶し込んでp層用のメルトを調整した。

【0056】ついでゲートバルブを締め切って、サセプ



13

ターに取り付けられていた多結晶シリコンを取り外し、ゲート絶縁膜603まで形成したガラス基板601を取り付けた。この後ロードロック室の内部のガスをまず窒素に置換し、さらに水素に置換した後、第1の石英ベルジャーのゲートバルブを開き、サセプターを予熱位置まで降下させて600℃で10分間保持し基板601の温度上昇を待った。その後0.2℃/分の速度で石英ベルジャーの内部の徐冷を開始した。温度が595℃になったところで、基板601をメルトに浸漬した。そのまま30分保持しゲート絶縁膜603上に厚さ3000Åのn型の多結晶シリコン層604を成長したところでサセプターを引き上げ、ゲートバルブを締め切り、水素雰囲気を保ったまま第2の石英ベルジャーのゲートバルブを開き、サセプターを予熱位置まで降下させて、600℃で10分間保持し、0.2℃/分で石英ベルジャーの内部の徐冷を開始した。温度が595℃になったところで、基板601をメルトに浸漬して5分間保持しn型層604の上に厚さ500Åのp+層605を成長した。(c)本実施例においてはガラス基板を使用しているため、メルトの温度を高められずシリコンの成長速度がかなり遅いが、所望の膜厚が薄いため他の実施例の場合と同様な時間範囲で成長を終える事ができた。

【0057】この後、スパッタリングによりクロム/アルミニウムの積層膜を堆積した後、フォトリソグラフィ工程にて、ソース電極606とドレイン電極607をパターンニングした。(e)その後電極606、607をマスクとして、ドライエッチングにてチャンネル部608等の不用のp+層を除去した。さらに表面保護の為表面にスパッタリングにより酸化シリコン層609を堆積した。(f)

【0058】ついでTFTとしての基本的な特性を見るため、ソース・ドレイン間に5Vを印加した状態で、ゲートに-5V及び0Vを引加した所10<sup>5</sup>のon/off比が得られた。しかも基板内に作り込んだ10<sup>4</sup>個のTFTのon/off比の分布は±20%と極めて少なかった。従って本発明のTFTを用いて駆動回路を構成すれば、コントラストが高く、しかも色むらの無い表示素子を得る事が出来る。

【0059】比較の為ドーパントの供給をドーパント元素単体のベレット又は粉末で行ったところ、TFTのon/off比の分布が10<sup>2</sup>と著しく大きく、表示素子の駆動に使用できる見込みがなかった。

【0060】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の方法によると、ドーパント濃度が良く制御された高品質のシリコン結晶を成長する事ができるので、高性能な太陽電池や

14

液晶表示素子の駆動回路等を、低コストで再現性良く製造する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の一例

【図2】本発明の太陽電池の一例

【図3】本発明のシリコン結晶の製造方法に適用される装置の一例

【図4】本発明のシリコン結晶の製造方法に適用される装置の一例

10 【図5】本発明のシリコン結晶の製造方法に適用される装置の一例

【図6】多結晶シリコン薄膜トランジスタ(TFT)の製造に本発明の方法を適用した例

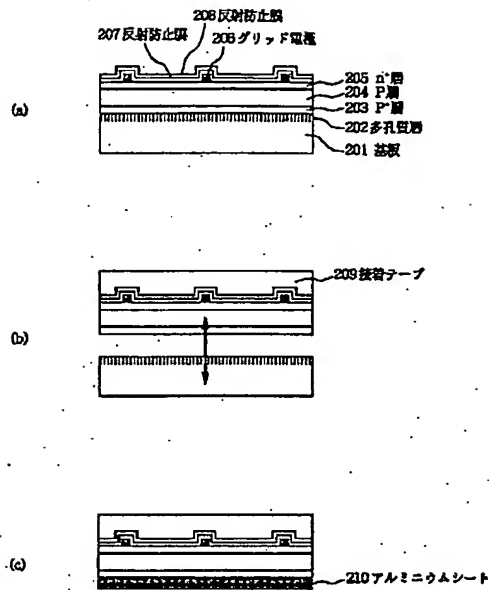
【符号の説明】

- 101 金属級シリコン基板
- 201 シリコンウエファー
- 202 多孔質層
- 203 p+型シリコン層
- 102、204 p型シリコン層
- 103、205 n+型シリコン層
- 104、206 グリッド電極
- 105、207、208 反射防止層
- 301、501 坩堝
- 302、405、502 インジウムメルト
- 303 石英ベルジャー
- 304 電気炉
- 305、505 基板サセプター
- 306 ロードロック室
- 307 ゲートバルブ
- 308 上下機構
- 309 ドーパント供給装置
- 310 ドーパントのベレット
- 401、402 カーボン製ポート
- 403 溶し込み基板
- 404 成長用基板
- 601 ガラス基板
- 602 ゲート電極
- 603 ゲート絶縁膜
- 604 n型シリコン層
- 605 p+型シリコン層
- 606 ドレイン電極
- 607 ソース電極
- 608 チャンネル部

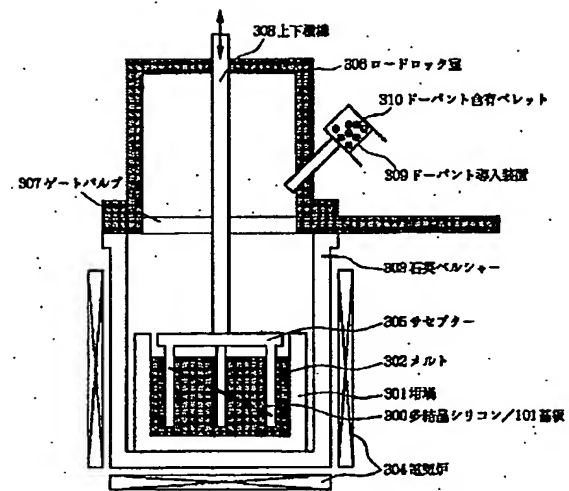
【図1】



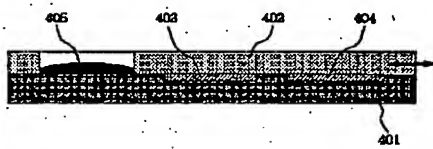
【図2】



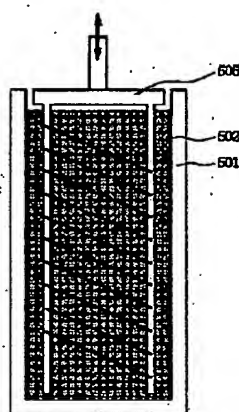
【図3】



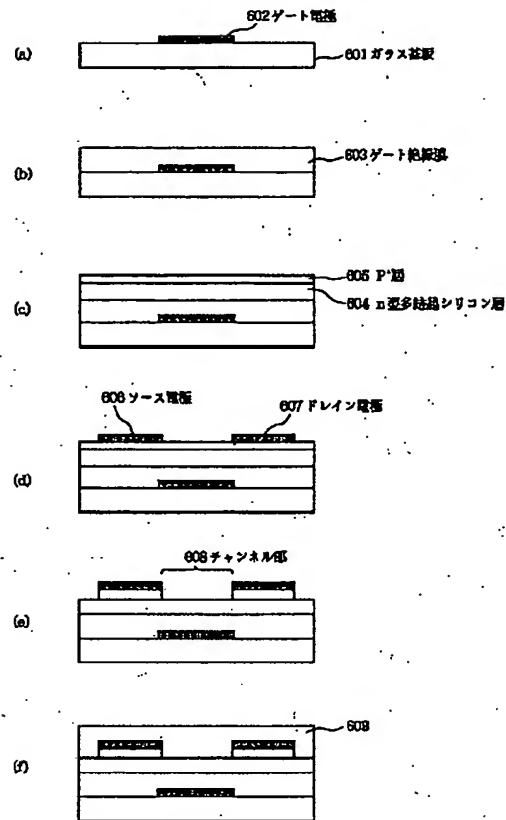
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 浮世 典孝

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**